

Brazilian Applied Science Review

Microscopia eletrônica aplicada em nanomateriais: catalisador sol-gel CUO/ZNO/AL₂O₃

/

Electronic microscopy applied to nanomaterials: sol-gel catalyst CUO / ZNO / AL₂O₃

DOI:10.34115/basrv3n6-036

Recebimento dos originais: 10/10/2019

Aceitação para publicação: 23/12/2019

Tatiane Caroline Ferrari

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá

Instituição: Universidade Estadual de Maringá - Campus Goioerê. Departamento de Engenharia Têxtil

Endereço: Av. Reitor Zeferino Vaz, S/N - Jardim Universitário, Goioerê - PR, 87360-000

E-mail: tcferrari2@uem.br

Raphael Menechini Neto

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá

Instituição: Centro Educacional Integrado

Endereço: Av. Irmãos Pereira, 670 - Centro, Campo Mourão - PR, 87301-010

E-mail: menechini@yahoo.com.br

Onélia Aparecida Andreo dos Santos

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas

Instituição: Universidade Estadual de Maringá. Departamento de Engenharia Química

Endereço: Av. Colombo, 5790 - Zona 7, Maringá - PR, 87020-900

E-mail: oneliaandreo@hotmail.com

Luiz Mario de Matos Jorge

Doutor em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo

Instituição: Universidade Estadual de Maringá. Departamento de Engenharia Química

Endereço: Av. Colombo, 5790 - Zona 7, Maringá - PR, 87020-900

E-mail: lmjorge@uem.br

RESUMO

O presente trabalho mostra a classificação dos catalisadores na classe de nanomateriais já estabelecida, visto que, grande parte de suas propriedades, como por exemplo, tamanhos de poro e de partícula do metal disperso são determinados em escala nanométrica. Catalisadores sintetizados pelo método sol-gel têm mostrado avanços na obtenção de nanomateriais. Para tanto, técnicas como o S-TPR e a MET foram utilizadas para caracterizar o tamanho das partículas de cobre no catalisador (na ordem de 23 nm, caracterizando-o como um nanomaterial) e a técnica de MEV e EDS foram utilizados para o estudo da morfologia (que muda com o processo de calcinação do material), da topografia e da composição do material obtido (Cu, Zn, Al e O foram identificados em proporções correspondentes à esperada durante

o preparo). É importante destacar que o oxigênio foi identificado devido à ausência de uma câmara de redução no equipamento de MEV utilizado.

Palavras-chave: nanomateriais; sol-gel; MEV.

ABSTRACT

In the present work it is shows the classification of catalysts in the class nanomaterials already established, since most of its properties, such as pore and particle size are determined at the nanoscale. Catalysts synthesized by sol-gel method has shows improvements in obtaining nanomaterials. Therefore, techniques such as S-TPR and TEM was used to characterize the size of copper particles in the catalyst (on the order of 23 nm, characterizing it as a nanomaterial) and SEM and EDS technique was used to study morphology (which changes with the process of calcination of materials), the topography and composition of the material (Cu, Zn, Al and O were identified in corresponding ratios expected during preparation). Importantly, oxygen was identified due to the absence of a reduction chamber in the SEM equipment used.

Keywords: nanomaterials; sol-gel; SEM.

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a IUPAC (1976) o processo em que substância aumenta a velocidade de uma reação sem alterar a variação da energia livre de Gibbs é chamado de catálise. Esse fenômeno ocorre com a adição de uma quantidade relativamente pequena de um material estranho a estequiometria da reação – chamado de catalisador – e este não é consumido no processo. A catálise pode ser dividida em homogênea, em que apenas uma fase está envolvida, e heterogênea, em que a reação ocorre em ou perto de uma interface entre as fases.

Considerando uma reação de velocidade pequena ou desprezível onde que, com a adição de uma substância “estranha” a reação, observa-se um aumento significativo da velocidade de reação, chama-se a substância “estranha” de catalisador. É importante destacar que o catalisador intervém no mecanismo de reação (proporcionando um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que pode ser traduzido como a diminuição da energia de ativação), mas é regenerado no final de cada ciclo. Em consequência dessa definição poderia-se supor que a duração do catalisador seria infinita (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987). Entretanto, na prática, observa-se a ocorrência de vários tipos de desativação como, por exemplo, envenenamento, incrustação e transformações no estado sólido.

De acordo com FIGUEIREDO e RIBEIRO (1987) a maioria dos processos químicos são processos catalíticos e mais de 80% dos produtos da indústria química utilizam um catalisador em alguma fase da produção. SCHMAL (2011) cita as aplicações dos processos catalíticos na

indústria química e petroquímica, na geração de energia, na despoluição de gases e águas para preservar o meio ambiente e no desenvolvimento de novos materiais, havendo ainda um grande espaço para o desenvolvimento de novos processos e de catalisadores mais eficientes, melhorando tanto desempenho como resistência a desativação e envenenamento.

É conhecido, há muitos anos, que a escala de importância em catálise heterogênea é a nanométrica. É nessa escala que se encontra o tamanho do cristal de um metal nobre bem disperso em um suporte, ou ainda dos poros ou cavidades de uma zeólita. Dessa forma, a catálise heterogênea é provavelmente a área mais antiga da nanotecnologia. (FERREIRA e RANGEL, 2009). O domínio da nanotecnologia encontra-se compreendido entre 0,1 e 100 nm, região onde as propriedades dos materiais são determinadas e podem ser controladas. A nanotecnologia diz respeito a materiais e sistemas cujas estruturas e componentes exibem propriedades e fenômenos físicos, químicos e/ou biológicos significativamente novos e modificados devido à sua escala nanométrica. O objetivo é explorar estas propriedades por meio do controle de estruturas e dispositivos em níveis atômico, molecular e supramolecular e aprender a fabricar e usar esses dispositivos de maneira eficiente (DURÁN et al., 2006).

Do ponto de vista catalítico, a síntese de nanomateriais visa ao desenvolvimento de nanopartículas em um estado altamente disperso, com diâmetro de partículas geralmente menores que 10 nm. O controle rigoroso de variáveis, tais como pH do meio reacional, temperatura de calcinação e a dispersão das espécies químicas de interesse, é considerado crítico, especialmente quando se considera o controle do tamanho de partícula. Nesse contexto, tem-se investigado como os diferentes métodos de preparação dos catalisadores, a natureza do suporte e a interação metal-suporte afetam o tamanho e a forma das nanopartículas, visando a aumentar e estabilizar a atividade catalítica (FERREIRA e RANGEL, 2009). Os métodos mais empregados na preparação de nanopartículas metálicas são o processo sol-gel, o método de deposição-precipitação, o método de co-precipitação, o método de impregnação e o método de deposição química a vapor.

Os catalisadores obtidos por meio do método da mistura química, também chamado método sol-gel, se apresentam mais ativos, seletivos, menor formação de coque e com melhor estabilidade térmica quando aplicados em muitas reações catalíticas heterogêneas (GONÇALVES et al., 2013). Esse alto desempenho se deve ao fato destes catalisadores reunirem características importantes como alta porosidade, homogeneidade e área superficial específica elevada.

De modo geral, pode-se dizer que a rota sol-gel possibilita a obtenção de materiais com cristais muito pequenos, podendo chegar a nanocristais, elevada área superficial, propriedades

mecânicas superiores e um desempenho superior em relação à formação de coque (GONÇALVES et al., 2013). A escolha do método de preparação dos catalisadores determina o tamanho da partícula do metal no catalisador que por sua vez desempenha um papel de grande importância na cinética e em termos de atividade catalítica.

A morfologia de um material pode ser definida como o estudo da forma, da configuração e da aparência externa da matéria. Já a topografia de um material pode ser descrita como a descrição detalhada e precisa da superfície. A caracterização morfológica e topográfica de um material, no caso um catalisador, por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) é importante já que, devido a grande diversidade estrutural de materiais catalíticos, suas propriedades físicas podem estar diretamente ligadas ao seu tamanho, distribuição do tamanho, formato, tanto da partícula quanto da superfície e composição química (DURÁN et al., 2006) e, com isso, essa técnica apresenta um papel fundamental na caracterização de catalisadores (SCHMAL, 2011). Além disso, esses equipamentos podem ser de grande utilidade na avaliação da influência do método de preparação da amostra sobre a qualidade da superfície obtida além de que, quando acoplado com um detector EDS pode fornecer informações sobre a natureza química da amostra (WACHS, 1992). Além disso, o MET permite a medida do tamanho das partículas dos metais suportados em catalisadores, por exemplo, um parâmetro importante no desempenho desses materiais e que deve ser avaliado adequadamente. É importante destacar também que o conhecimento detalhado da estrutura dos materiais permite o entendimento e, em muitos casos, até a previsão de suas propriedades e do comportamento dos mesmos.

2. CATALISADORES CuO/ZnO/Al₂O₃

Os catalisadores a base de CuO/ZnO/Al₂O₃ são tradicionalmente utilizados na reação de deslocamento gás-água a baixa temperatura e na síntese de metanol (LI et al., 2012; FAUNGNAWAKIJ et al., 2007; MEN et al., 2004). Esse catalisador tem sido aplicado na reação de deslocamento gás-água desde a década de 60 (ANDREW, 1970). Esses catalisadores também têm sido amplamente estudados na reforma a vapor de metanol para a obtenção de hidrogênio (PACHECO et al., 2015; LIM et al., 2013; OGUCHI et al., 2005).

A fase ativa nesses catalisadores são os cristalitos de cobre metálico. O ZnO fornece estabilidade estrutural ao catalisador, enquanto a Al₂O₃ auxilia na dispersão do cobre metálico, dificultando a sinterização dos cristalitos de Cu e aumentando a resistência térmica e mecânica dos catalisadores. A Al₂O₃ se apresenta como um suporte interessante já que possui um alto ponto de fusão e um baixo coeficiente de expansão térmica (boa estabilidade térmica), boa

interação com metais de transição, além de possuir um baixo custo (ENCARNACIÓN, 2014; CRISAN *et al.*, 2011; SPENCER, 1999).

O catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ utilizado industrialmente é tradicionalmente preparado por um método de co-precipitação, resultando em uma alta dispersão de Cu com consequente atividade catalítica elevada (MADON *et al.*, 2011; NISHIDA *et al.*, 2008; SPENCER, 1999). Podem ser utilizados na sua preparação os nitratos de Cu, Zn, Al com carbonato de sódio. Por vezes, aluminato de sódio também é utilizado. Este precipitado é filtrado, lavado para remover sódio, seco, e calcinado para decompor os carbonatos e nitratos. O catalisador pode também ser preparado com o pó de alumina (MADON *et al.*, 2011).

Uma possibilidade para o melhoramento das características dos catalisadores à base de Cu/ZnO/Al₂O₃, seria a síntese, ou preparo, pelo método sol-gel. Essa representa uma alternativa vantajosa para a síntese de catalisadores, pois conduz a materiais mais homogêneos, com alta porosidade e dispersão da fase ativa quando aplicados nas reações de hidrogenação do ácido oleico (SANTOS, 1999), na reforma a vapor de metano (GONÇALVES *et al.*, 2006) e na redução de NO com propano (COLPINI *et al.*, 2013).

3. O MÉTODO SOL- GEL NO PREPARO DE CATALISADORES

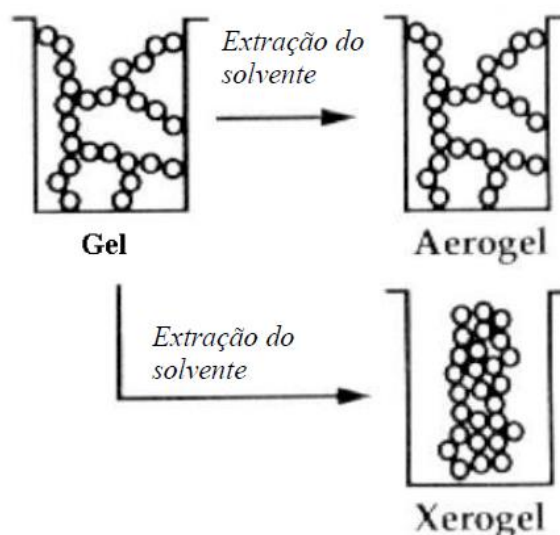
O processo sol-gel, também conhecido como pectização, refere-se a qualquer rota de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema sol, onde o meio de dispersão é líquido e a fase dispersa é sólida, para um sistema gel, onde o meio de dispersão é sólido e a fase dispersa líquida (ALFAYA e KUBOTA, 2002).

Além de possibilitar a obtenção de novos materiais, o método sol-gel permite a combinação de uma fase orgânica na matriz, a qual pode melhorar as propriedades físicas e mecânicas do material obtido (BUELNA e LIN, 1999; LENZI, 2008). Alguns processos de síntese de catalisadores sol-gel por apenas reagentes inorgânicos leva a obtenção de materiais extremamente porosos com propriedades mecânicas limitadas (LI e KING, 1996; WANG e LIN, 1998).

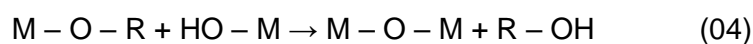
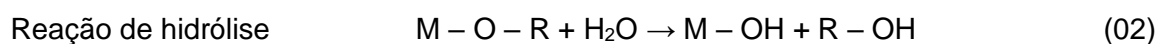
Na química do processo sol-gel as reações de hidrólise e condensação do precursor permitem uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, também chamada de sol, levar à subsequente formação de um material de fase dupla de um corpo sólido ocupado com um solvente, gel úmido. Este gel é uma rede sólida ocupada com uma segunda fase de dimensão coloidal, ou líquida ou gasosa, que também forma uma rede tridimensional interconectada (DISLICH, 1984; MORAIS, 2002). Quando o solvente é removido, o gel úmido converte para um xerogel por meio de secagem a pressão ambiente ou um aerogel por uma

secagem acima de uma pressão crítica e uma temperatura crítica (BRINKER e SCHERER, 1990) como mostra a Figura 1.

Figura 1. Esquema ilustrando a redução do volume na transição de gel para xerogel e aerogel (BRINKER e SCHERER, 1990).

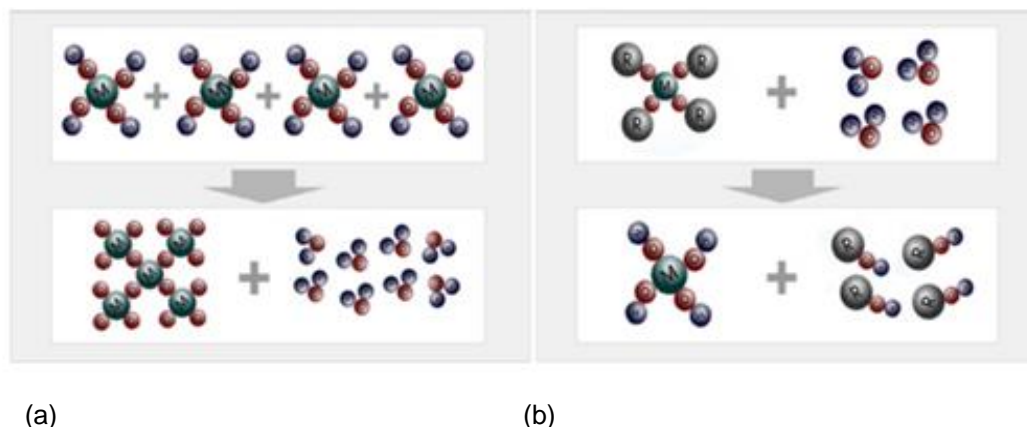


Os sóis são geralmente preparados utilizando-se precursores metálicos. Estes compostos metálicos orgânicos são insolúveis em água, porém solúveis em solução alcoólica. A reação de polimerização começa pela adição de água na fase sol. Este processo será feito por duas reações principais: hidrólise e condensação (PEIGHAMBARDoust *et al.*, 2010). Estas reações são apresentadas a seguir pelas Equações (02), (03) e (04):



Nas reações acima, R representa os grupos alquil, tais como metil, etil, propil, entre outros. A Figura 2 mostra o esquema geral dos processos de hidrólise e condensação.

Figura 2. Esquema geral do processo de (a) condensação e (b) hidrólise
(Fonte: PEIGHAMBARDoust et al., 2010).



O método sol-gel apresenta um custo relativamente baixo quando comparado a outros métodos como a Deposição Química a Vapor e a Epitaxia de Feixe Molecular (AVELLANEDA, 1995) além de abrir um leque de possibilidades para a produção de novos materiais. Entretanto, o método também apresenta algumas desvantagens, como a grande contração do material durante o processo de secagem e um tempo prolongado para a obtenção do produto final (BRINKER E SCHERER, 1990).

Catalisadores preparados pelo método sol-gel aplicados nas reações de reforma de metano e hidrocarbonetos líquidos têm atraído à atenção de vários pesquisadores nos últimos anos (ANZURES et al., 2015; HAMROUNI et al., 2014; XIE *et al.*, 2013; LU *et al.*, 2008; KIM *et al.*, 2007; GONÇALVES *et al.*, 2006).

4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O microscópio eletrônico de varredura é uma ferramenta padrão para inspeção e análise utilizada em diversas áreas de pesquisa, principalmente no que diz respeito a características superficiais e microestruturais de materiais sólidos. É capaz de produzir imagens digitalizadas de alta resolução e ampliação da amostra de interesse. Essas imagens possuem um caráter virtual, pois representam a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz à qual estamos habitualmente acostumados.

As principais vantagens do MEV são o fato de ser um experimento relativamente simples, que requer uma preparação mínima da amostra, mas que fornece informações sobre a estrutura da superfície por meio de imagens em três dimensões (CHE *et al.*, 2003) que permitem um maior entendimento do material sólido analisado.

O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura consiste na emissão de feixes de elétrons, gerados dentro da coluna de alto vácuo, por um filamento capilar de tungstênio (KNOLL, 1935) visando explorar a superfície da amostra, ponto a ponto. Os elétrons emitidos através dos filamentos são acelerados por uma diferença de potencial que permite a variação da aceleração dos elétrons e também provoca o aquecimento do filamento (OLIVEIRA, 2009).

Quando o feixe de elétrons primário se forma, este é corrigido em percurso e diâmetro por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadoras. Essas lentes alinham os feixes na direção da abertura da objetiva, que ajusta o foco do feixe antes deste atingir a amostra analisada. Um sistema de bombas proporciona o vácuo necessário tanto na coluna de elétrons como na câmara da amostra. Uma parte importante da câmara da amostra é a que permite mover a amostra debaixo do feixe de elétrons e examinar o ângulo exigido pelo feixe (OLIVEIRA, 2009). Acima da objetiva encontram-se duas bobinas eletromagnéticas que são responsáveis pela varredura das amostras. Quando o feixe de elétrons interage com a amostra, gera-se uma série de sinais diferentes que são captados por detectores específicos e transformados em sinais elétricos (GERBASI, 2012). Logo, fica claro que no MEV não existe um “caminho óptico” entre a amostra e a imagem gerada e sim um resultado visual das interações entre os elétrons do feixe primário e a superfície da amostra.

O feixe de elétrons é normalmente gerado em um cátodo que é aquecido por uma corrente elétrica. A fonte de elétrons mais utilizada corresponde à emissão termo-iônica gerada a partir de um filamento de tungstênio aquecido a uma temperatura de aproximadamente 2500 °C. O filamento é mantido em um potencial negativo de 5 a 40kV, com aceleração dos elétrons através do orifício de uma placa de ânodo conectada à terra. Alternativamente, pode-se recorrer a um filamento de hexaboreto de lantânio (LaB₆) que fornece uma maior densidade de corrente, em temperatura inferior ao tungstênio (1800 °C), além de um brilho de 5 a 10 vezes superior, maior vida útil (cerca de 700 a 1000 horas, contra 40 a 100 horas para o tungstênio). Entretanto, como desvantagem, o LaB₆ é bem mais caro e requer condições de vácuo da ordem de 10⁻⁷ Torr, contra os 10⁻⁴ Torr necessários para o filamento de tungstênio. Outra opção, dirigida basicamente a microscopia de alta resolução, é o emprego da emissão de campo (FEG- SEM – “field emission gun scanning electron microscopy”) que supera os dois anteriores em vida útil, desempenho e preço e possui maior aplicação em nanoestruturas e em amostras sensíveis ao feixe de elétrons (SCHMAL, 2011; GOLDSTEIN *et al.*, 1992).

Em um MEV, o feixe de elétrons que varre e penetra na superfície da amostra, interagindo com os seus átomos, produz diferentes sinais, tais como: elétrons secundários, elétrons

retroespalhados, raios X, elétrons Auger e luz visível e, cada um desses sinais pode ser capturado por detectores apropriados. Neste trabalho um foco maior será dado aos elétrons secundários e aos raios X característicos.

Os elétrons secundários e os raios X são oriundos de interações inelásticas com a amostra. Esse tipo de interação compreende, dentre outros fatores, perda de energia cinética dos elétrons para os átomos da amostra (GOLDSTEIN, 1992). Os elétrons secundários, em particular, são de difícil detecção por apresentarem baixa energia (menor que 50 eV) e, portanto, apesar de serem gerados por todo o volume de interação somente os da superfície são emitidos. Além disso, podem facilmente ser coletados dada a sua baixa velocidade. Em geral, estão fracamente ligados aos átomos da superfície da amostra dos quais são ejetados para o ambiente de vácuo a partir da colisão com elétrons incidentes. A quantidade de elétrons secundários emitidos depende, dentre outros fatores, da tensão de aceleração e das características do material estudado e são responsáveis por informações sobre a superfície da amostra, sua topografia e sua morfologia. Uma característica marcante das imagens geradas é que elas possuem grande profundidade de campo, além da impressão tridimensional do espécime analisado (DURÁN et al., 2012; SCHMAL, 2011; GOLDSTEIN, 1992).

Os raios X característicos são gerados quando um elétron de uma camada mais interna do átomo é ejetado pela interação com o feixe primário: cria-se um buraco que é preenchido por outro elétron de uma camada mais externa. A diferença de energia entre o estado inicial e final da transição é equivalente aos raios X característicos de um dado elemento. Em uma análise típica, obtém-se um espectro de EDS (Energy Dispersive x-Ray Spectroscopy) que ilustra picos relativos aos elementos presentes na amostra. Os fatores que influenciam a quantidade e intensidade dos raios X característicos detectados no EDS são: número atômico médio da amostra, condutividade da amostra (muita atenção deve ser dada ao recobrimento metálico – pré tratamento da amostra), tensão de aceleração, calibração do acessório para EDS, ruído de fundo, entre outros (SCHMAL, 2011).

Apesar de o MEV de alta resolução possibilitar análises de boa parte dos materiais sem tratamento prévio, para a maioria dos catalisadores em pó, o recobrimento metálico com um material condutor de alto número atômico é recomendado (SCHMAL, 2011). Logo, previamente às análises, as superfícies das amostras foram recobertas com um filme fino de ouro (Au), incrementando a condutividade elétrica, aumentando a emissão de elétrons secundários e permitindo a obtenção de imagens mais nítidas (com melhor resolução). Isso porque, além da deposição melhorar o nível de emissão de elétrons, facilitando a construção da imagem, há uma necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra, de modo que,

caso as amostras não sejam condutoras, é possível torná-las através de processos físicos como evaporação ou deposição de íons (*sputtering* ou pulverização catódica) (GOLDSTEIN *et al.*, 1992).

5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) é constituído, basicamente, por uma fonte de elétrons que são acelerados ao longo de uma coluna composta de lentes eletromagnéticas e aberturas que definem o caminho, intensidade, entre outros do feixe eletrônico que projeta elétrons através de uma fatia muito fina do material a ser analisado (normalmente da ordem de 70-100 nm de espessura), para produzir uma imagem bidimensional em uma tela fosforescente ou filme fotográfico. O brilho de uma área em particular é proporcional ao número de elétrons que são transmitidos através do material (DURÁN, *et al.*, 2012). Assim como do MEV, os filamentos mais utilizados nesse equipamento são de tungstênio e hexaboreto de lantânio. Canhões de emissão de campo (FEG) também podem ser utilizados.

A formação da imagem no MET depende basicamente do tipo de interação (espalhamento) que o feixe eletrônico sofre ao atravessar o material e de sua espessura. Diferente do MEV, no MET os elétrons espalhados inelasticamente (por exemplo, os elétrons secundários), não são de grande interesse e são excluídos da análise pela lente objetiva. Os sinais mais importantes para o MET estão relacionados ao contraste massa/espessura (que vem do espalhamento que os elétrons sofrem ao se aproximarem de núcleos atômicos), ao contraste de fase (espalhamento dos elétrons em pequenos ângulos) e ao contraste de difração (espalhamento dos elétrons que dependem da estrutura cristalina do material). Além disso, existem outras distinções básicas entre as técnicas, como, por exemplo, a intensidade do feixe e a forma com ele é controlado, o fato da coluna de MET ser maior que a de MEV devido ao grande número de lentes (SCHMAL, 2011).

A preparação de amostras de catalisadores para MET é relativamente simples. Para catalisadores em pó, o material é disperso em álcool etílico ou isopropílico e a suspensão formada deve ser sonicada por alguns minutos. Uma ou mais gotas são então depositadas em um suporte (que chamamos de grid, ou grade) e, após a evaporação do álcool, estão prontas para a análise (SCHMAL, 2011).

Os grids, ou grades, são discos que apresentam uma malha fina. Esses discos podem ser de diversos materiais, entre eles Cu, Mo, Ni, Co, entre outros. A malha pode variar muito dependendo da aplicação a que se destinam, mas é geralmente de cerca de 15 quadrados por

milímetro (400 por polegada). No topo desta grade, uma fina camada de carbono é depositada por evaporação de carbono grafítico. É nesta película fina de carbono que a amostra irá então descansar até que ela possa ser examinada no microscópio (DEEPAK et al., 2015).

Em catálise, o MET pode ser utilizado para fornecer uma imagem em campo claro e escuro referente a estrutura e morfologia do material analisado. Um detector de raios X, para o estudo da composição elementar da amostra, também pode ser integrado a este equipamento.

6. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM CATALISADOR SOL-GEL CuO/ZnO/Al₂O₃

6.1. SÍNTESE DO CATALISADOR SOL-GEL

O catalisador sol-gel foi sintetizado seguindo-se a metodologia proposta por PEARSON *et al.* (1983) e modificada por SANTOS (1999) e LENZI *et al.* (2011) mantendo-se constante a proporção mássica cobre/zinco de 1,66.

Em um béquer com agitação magnética adicionou-se 10 mL de álcool etílico (Nuclear, pureza > 99,5%), ao qual foram adicionados nitrato de cobre tri-hidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O, Sigma-Aldrich, > 99%) e nitrato de zinco hexa-hidratado (Zn(NO₃)₂·6H₂O, Sigma-Aldrich, > 99%). A seguir adicionou-se álcool etílico suficiente para dissolver completamente os sais. Esta solução foi transferida para um balão de três bocas imerso em um banho de glicerina, ao qual foram acoplados um agitador mecânico, um condensador (através do qual passava água corrente à temperatura ambiente) e um funil de adição. O banho de glicerina estava sobre uma chapa de aquecimento e sua temperatura era controlada por meio de um termômetro digital.

A solução transferida foi agitada por 15 min à temperatura ambiente. Ao ligar-se o aquecimento adicionou-se hexilenoglicol (Sigma-Aldrich, 99%) lentamente com o funil de adição. O hexilenoglicol serviu como solvente para o precursor da alumina, e foi adicionado na proporção mássica hexilenoglicol/isopropóxido de alumínio = 1,16. Quando o banho de glicerina atingiu 95 °C deixou-se a mistura agitando por 30 min. A seguir adicionou-se, com o auxílio de um funil, isopropóxido de alumínio (Sigma-Aldrich, pureza > 98%). Deixou-se a mistura sob agitação a 95 °C por 4 h. Posteriormente foi feita a etapa da hidrólise, adicionando-se lentamente uma solução 1:1 (v/v) de álcool etílico e água (com o funil de adição), observando-se uma proporção molar água/isopropóxido de alumínio de 4,5. A mistura ficou sob agitação por mais 3 h.

Depois de resfriado, o balão foi deixado em repouso, para o envelhecimento, fechado e em temperatura ambiente, por 85 h. Nesta etapa ocorre a organização e ordenamento das partículas e cristalitos da fase ativa no catalisador, devido ao contato com a solução-mãe.

Após o período de envelhecimento, o gel obtido foi submetido a um processo de pré-secagem em um evaporador rotativo. Esse processo de rota-evaporação foi realizado por 90 min a 70 °C, visando à retirada do excesso de solventes (água e álcool etílico). Ao término desse processo, o catalisador (gel) foi ainda submetido a um processo de secagem em estufa com circulação de ar, a 70 °C por 48 h, e deixado no dessecador por 48 h.

Para a remoção de nitratos, do hexileno glicol e de possíveis resíduos de solventes (água e álcool etílico) o gel foi submetido a uma secagem em alto vácuo. Essa secagem foi realizada na linha de vácuo durante 16 h. A temperatura foi gradualmente elevada (6 h a 70 °C, 6 h a 100 °C e 4 h a 150 °C) visando à remoção inicial dos solventes com baixos pontos de ebulição e depois, com o aumento da temperatura, a remoção do hexileno glicol, que possui um ponto de ebulição mais elevado (197 °C). Dessa forma evita-se a formação excessiva de líquido na superfície do sólido dentro do balão. Isso é importante para se evitar o possível arraste deste líquido formado para o interior da linha de alto vácuo.

O catalisador foi então retirado do sistema de secagem em alto vácuo e armazenado em um recipiente de vidro com tampa.

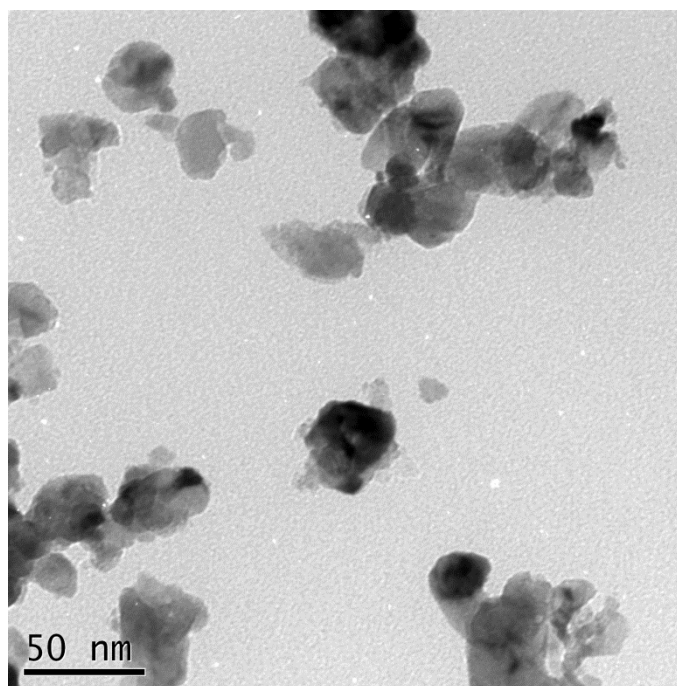
Para obtenção dos precursores óxidos, todos os catalisadores foram submetidos a um tratamento térmico de calcinação. A calcinação tem por objetivo a desidratação do sólido e a formação de óxidos metálicos e exerce grande influência sobre a dispersão final do agente ativo depositado sobre o suporte.

Logo, a última etapa para a obtenção do catalisador sol-gel consistiu em calcinar o pó obtido a 400 °C por 5 h (com uma rampa de aquecimento de 1,6 °C/min) para a obtenção do precursor final. A temperatura de 400 °C foi escolhida com base nos resultados obtidos pelas análises de TGA. O pastilhamento do catalisador foi realizado aplicando-se uma pressão de 3 ton (Máquina Compressora Monopress LM-1 - LEMAQ).

6.2. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR SOL-GEL

A análise de MET foi realizada em um microscópio eletrônico JEOL JEM-1400 com filamento de tungstênio e utilizando-se o contraste de fase. O resultado obtido é apresentado na Figura 3 a seguir.

Figura 3. MET do catalisador sol-gel Cu/ZnO/Al₂O₃ com magnificação de 300k.



A imagem obtida no MET mostrada na Figura 3 ilustra a microestrutura típica destes catalisadores: vários grupamentos semelhantes com tamanhos que variam de 10 a 100nm.

As partículas de ZnO servem como espaçadores entre as partículas de Cu (coloração mais escura), impedindo-os de sinterização. Frequentemente, as partículas de Cu estão em contacto com várias partículas de ZnO (de coloração mais clara), o que também pode ser observado na Figura 3. Também se percebe que a maioria das partículas de Cu exibe uma forma arredondada que é semelhante à de um elipsoide ou esfera. Estas formas geralmente estão relacionadas as coordenadas das posições atômicas de uma célula de cobre. O tamanho médio das partículas de Cu foi determinado medindo as áreas projetadas de partículas individuais nas imagens de MET.

Na figura apresentada percebe-se, quase ao centro, uma partícula de cobre com aproximadamente 25 nm (metade da escala apresentada), valor que, de acordo com outras medidas realizadas, apresenta uma média dos diâmetros das partículas de cobre da amostra. De acordo com a ASTM, 2012, nanopartículas, naturais ou feitas pelo homem, são materiais com ao menos duas dimensões entre 1 e 100 nm. Logo, pode-se classificar o catalisador sol-gel sintetizado como um material formado por nanopartículas de cobre em sua superfície.

As medições s-TPR nos permitem calcular a superfície metálica de cobre (MSA), a dispersão de cobre e, também, o tamanho médio de partícula de cobre (ϕ_{AV}) como descrito por GERVASINI e BENNICI (2005). O s-TPR foi realizado no Quantachrome ChemBET™ TPR

/ TPD ligado a espectrômetro de massa de Pfeiffer vacuum ThermoStar™. A redução do catalisador foi realizada em um fluxo de mistura 1% H₂/He, com uma vazão volumétrica de 30 cm³ min⁻¹ utilizando uma velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹ desde a temperatura ambiente até 350°C. A re-oxidação da superfície, feita após a redução, sob condições suaves, utilizou uma mistura composta de 30% N₂O/He, a 60°C; finalmente redução com 1% de mistura H₂/He com vazão de 30 cm³ min⁻¹. Essa metodologia adaptada de literatura por MACIEL et al., (2011, 2012), GERVASINI e BENNICI, (2005), JENSEN et al. (2004), SATO et al., (2000) e GUERREIRO et al. (1997). Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 4 e 5 que mostram os perfis de redução a temperatura programada (TPR) obtidos no processo. A área do pico do primeiro perfil de TPR corresponde à quantidade total de CuO na amostra, e a do segundo TPR, é a quantidade de Cu₂O produzido por oxidação de N₂O. Assim, a análise dos dados mostra que o catalisador sol-gel analisado apresenta uma área superficial específica de cobre de 29 m²g⁻¹, um diâmetro médio de partícula de 23 nm e uma dispersão de cobre de 0,35. Esse resultado confirma o apresentado pelo MET.

Figura 4. Perfil do primeiro TPR do catalisador sol-gel Cu/ZnO/Al₂O₃.

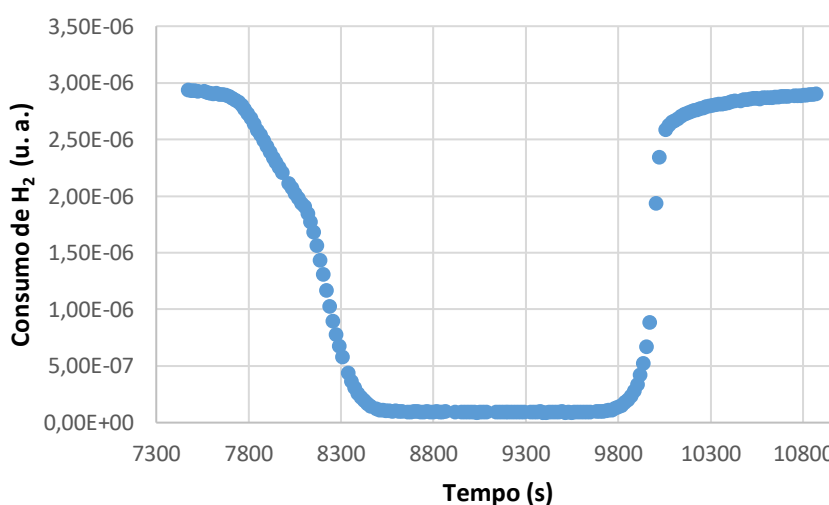
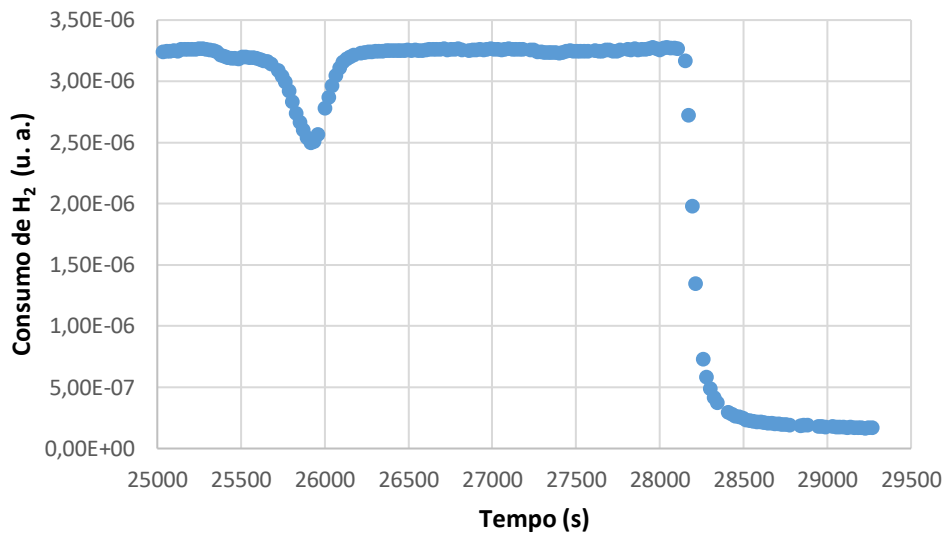
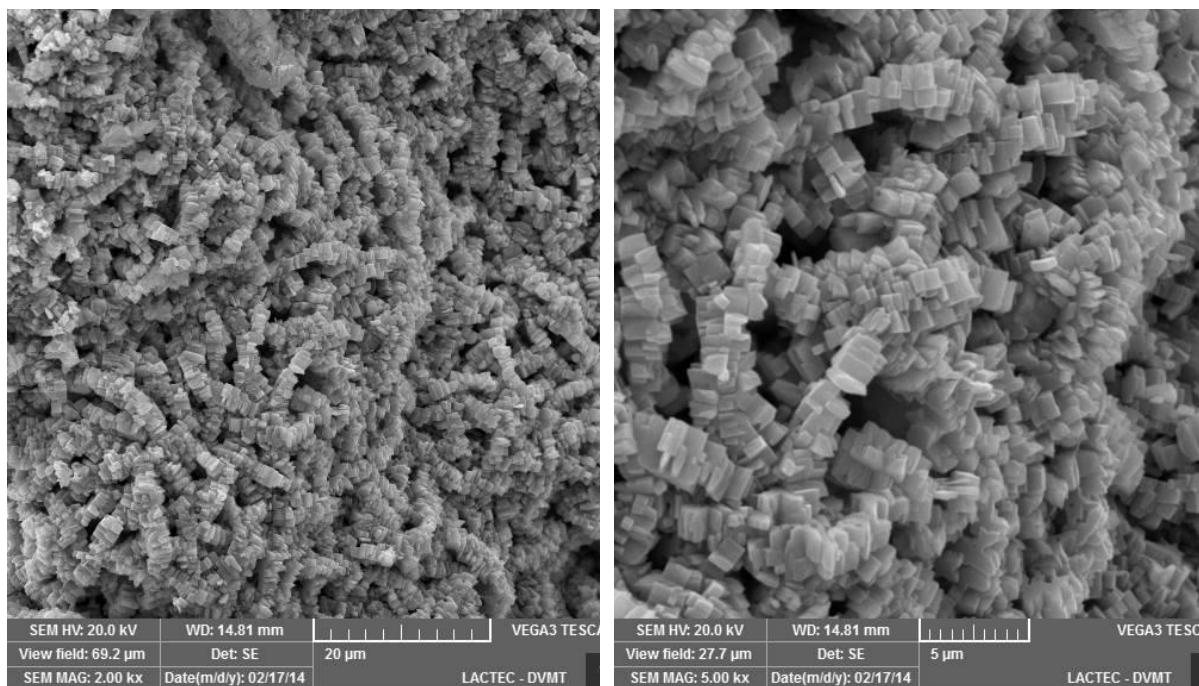


Figura 5. Perfil do segundo TPR do catalisador sol-gel Cu/ZnO/Al₂O₃ após a oxidação do N₂O a 60°C.



As micrografias de superfície da amostra do catalisador sol-gel foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio TESCAN VEGA3 LMU da central de microscopia da Universidade Federal do Paraná (UFPR) com Sistema de análise química tipo EDS (Oxford) com software AZ Tech (Advanced) com detector tipo SDD de 80 mm². Essa análise foi realizada para o catalisador sol-gel antes da calcinação e depois da calcinação para eventual comparação entre os resultados. A Figura 6(a), 6(b), 7(a) e 7(b) apresentam os resultados obtidos.

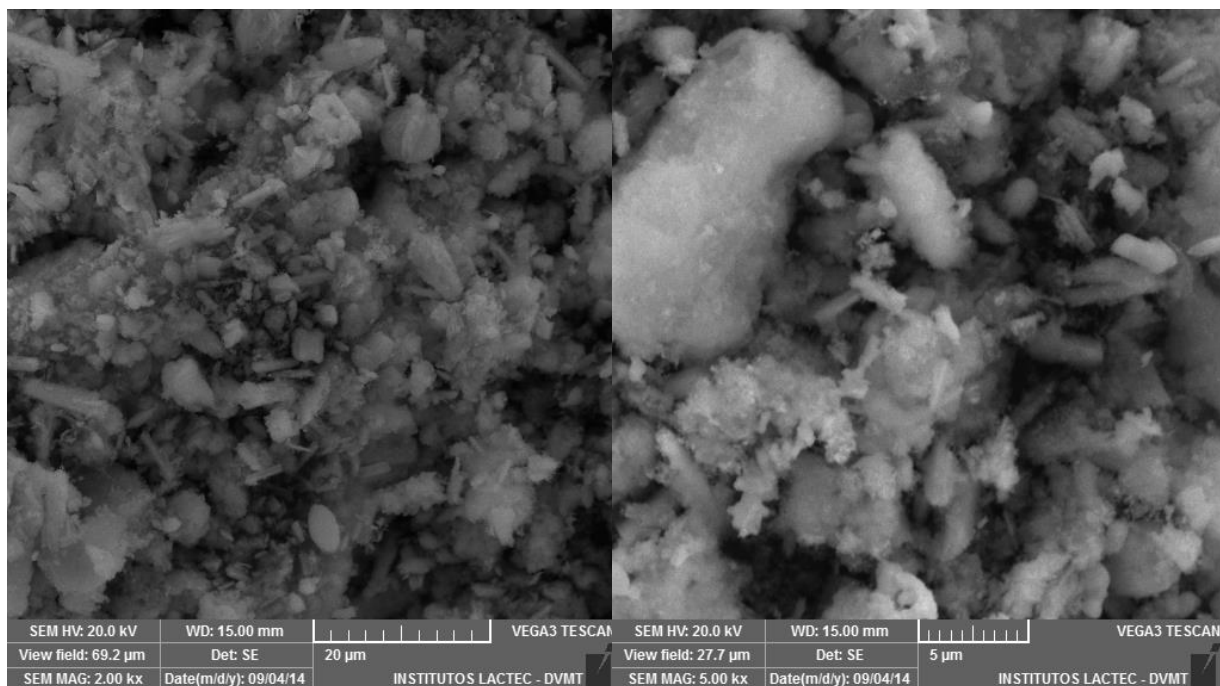
Figura 6. MEV do catalisador sol-gel antes da calcinação. Magnificação de (a) 2000x e (b) 5000x.



(a)

(b)

Figura 7. MEV do catalisador sol-gel depois da calcinação. Magnificação de (a) 2000x e (b) 5000x.



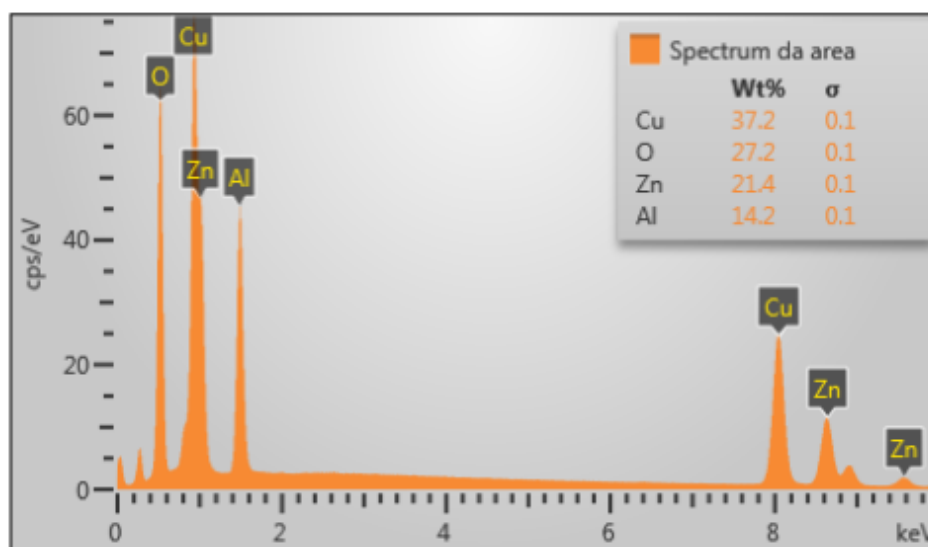
(a)

(b)

Os resultados obtidos com a análise de MEV para o catalisador sol-gel não calcinado mostram uma estrutura do tipo lamela empilhada com partículas bem ordenadas, uniformes, agrupadas e ordenadas em formato de filamento. Por outro lado, os resultados para o catalisador calcinado mostram uma clara mudança da morfologia do material analisado, pois a estrutura ordenada não se mantém. Além disso, é possível perceber a aglomeração das estruturas da superfície do catalisador. Assim, pode-se concluir que o processo térmico de calcinação modificou, significativamente, a morfologia do catalisador já que, o que era uma estrutura organizada em filamentos lamelares desaparece, dando lugar uma superfície com aglomerados, provenientes, provavelmente, do processo de sinterização dos cristais menores em cristais maiores (fusão parcial, recristalização e crescimento de cristais) causados pela alta temperatura utilizada na calcinação (400 °C).

O resultado obtido para o EDS do catalisador sol-gel calcinado é apresentado na Figura 8 a seguir.

Figura 8. Perfil de EDS obtido para o catalisador sol-gel após a calcinação.



A Figura 8 mostra os picos de energia que são característicos dos elementos presentes na amostra e a composição química do catalisador que é de: 37,2% para o cobre, 27,2% para o oxigênio, 21,4% para o zinco e 14,2% para a alumina. É importante ressaltar que o oxigênio está presente na composição do catalisador pelo fato da análise ser realizada sem redução prévia *in situ*, logo, os metais encontram-se na forma de óxidos.

7. CONCLUSÃO

Os nanomateriais já são utilizados há anos na catálise e ainda se apresentam como oportunidades para uma nova geração de materiais com interessantes propriedades, para diferentes aplicações. Entre esses materiais, os catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ são apresentados como um exemplo de que podem, a partir de novas rotas de preparo, como o método sol-gel (caracterizado por fornecer nanocatalisadores), ser explorados como nanomateriais. Logo, técnicas de caracterização desses materiais são de grande importância em sua compreensão. Por esse motivo, a utilização do S-TPR e do MET na classificação do material como nano e o estudo da morfologia, topografia e da composição por microscopia eletrônica de varredura são de grande importância para a compreensão desse tipo de material.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

ALFAYA, A. A. S., KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, 25, 2002, 835-841.

ANZURES, F. M.; RIVAS, F. C.; VENTURAA, J. H.; HERNÁNDEZ, P. S.; BERLIER, G.; ZACAHUA-TLACUATL, G. Spectroscopic characterization of CuOx/TiO₂-ZrO₂ catalysts prepared by a-step sol-gel method. **Applied Catalysis A: General**, 489, 2015, 218–225.

AVELLANEDA, C. A. O. Preparação e Caracterização de Filmes Finos Sol-Gel de Nb₂O₅. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, 1995.

BRINKER, C. J., SCHERER G. W. Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, 1990.

BUELNA, G.; LIN, Y. S. Sol-gel derived mesoporous α -alumina granules. **Microporous and Mesoporous Materials**, 30, 1999, 359-369.

CHE, S.; LUND, K.; TATSUMI, T.; IJIMA, S.; JOO, S. H.; RYOO, R.; TERASAKI, O. Direct Observation of 3D Mesoporous Structure by Scanning Electron Microscopy (SEM):

SBA-15 Silica and CMK-5 Carbon. **Angewandte Chemie International Edition**, 42, 2003, 2182-2185.

CRISAN, M.; ZAHARESCUA, M.; KUMARI, V. D.; SUBRAHMANYAM, M.; CRISAN, D.; DRAGAN, N.; RAILEANU, M.; JITIANUC, M.; RUSU, A.; SADANANDAM, G.; REDDY, J. K. Sol-gel based alumina powders with catalytic applications. **Applied Surface Science**, 258, 2011, 448-455.

DEEPAK, F. L.; MAYORAL, A.; ARENAL, R. **Advanced Transmission Electron Microscopy**. Switzerland, Springer, 2015.

DISLICH, H. Glassy and crystalline systems from gels, chemical basis and technical application. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 63, 1984, 237-241.

DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. ARTLiber editora, São Paulo, 2012.

E2456-06, ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS INTERNATIONAL COMMITTEE E56 ON NANOTECHNOLOGY. **ASTM E2456-06 Standard Terminology for Nanotechnology**, v. West Consh, 2012, 1-4.

ENCARNACIÓN, R. A. B. Preparação via processo sol-gel de catalisadores a base de níquel na reação de deslocamento gás-água: efeito do ácido fosfotungstico e organosilanos. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2014.

FERREIRA, H. S. e RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química nova**, 32, 7, 2009, 1860-1870.

GERBASI, R. B. Z. Propriedades ferroicas de soluções sólidas $\text{NaNbO}_3 - \text{BaTiO}_3$. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2012.

GERVASINI, A.; BENNICI, S. Dispersion and surface states of copper catalysts by temperature-programmed-reduction of oxidized surfaces (s-TPR). **Applied Catalysis A: General**, v. 281, 2005, p. 199-205.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D.E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG JR., A.D.; LYMAN, C.E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. (2nd ed.) Plenum, New York, Capítulo 12, 1992.

GONÇALVES, G.; COLPINI, L. M. S.; MENECHINI NETO, R.; SANTOS, O. A. A.; JORGE, L. M.; LENZI, M. K. Coke formation quantitative analysis on impregnated and sol-gel catalysts applied the dry reform of methane. **International Journal of Materials Engineering and Technology**, 10, 2013, p. 45-65.

GONÇALVES, G.; LENZI, M. K.; SANTOS, O. A. A. e JORGE, L. M. M. Preparation and characterization of nickel based catalysts on silica, alumina and titania obtained by the sol-gel method. **Journal of Non-Cryst. Solids**, 352, 2006, 3697-3704.

GUERREIRO, E. D.; GORRIZ, O. F.; RIVAROLA, J. B.; ARRFIA, L. A. Characterization of Cu/SiO₂ catalysts prepared by íon Exchange for methanol dehydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, 165, 1997, 259-271.

HAMROUNI, A.; MOUSSAA, N.; DI PAOLA, A.; PARRINO, F.; HOUAS, A.; PALMISANO, L. Characterization and photoactivity of coupled ZnO–ZnWO₄ catalysts prepared by a sol–gel method. **Applied Catalysis B: Environmental**, 154–155, 2014, 379–385.

JENSEN, J. R.; JOHANNESSEN, T.; LIVBJERG, H. Na improved N₂O-method for measuring Cu-dispersion. **Applied Catalysis A: General**, 266, 2004, 117-122.

KIM, T. Micro methanol reformer combined with a catalytic combustor for a PEM fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, 34, 2009, 6790–6798.

LENZI, G. G.; FÁVERO, C. V. B.; COLPINI, L. M. S.; BERNABE, H.; BAESSO, M. L.; SPECCHIA, S.; SANTOS, O.A.A. Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO₂ and Ag/TiO₂ prepared by the sol gel and impregnation methods. **Desalination (Amsterdam)**, 270, 2011, 241-247.

LIM, E.; VISUTIPOL, T.; PENG, W; HOTZ, N. Flame-Made CuO/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for Methanol Steam Reforming. In: ASME 2013 7th International Conference on Energy Sustainability, Minneapolis, Minnesota, USA, July 14–19, 2013.

LU, Y.; CHEN, J.; LIU, Y.; XUE, Q.; HE, M.. Highly sulfur-tolerant Pt/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} catalyst for steam reforming of liquid hydrocarbons in fuel cell applications. **Journal of Catalysis**, 254, 2008, 39–48.

MACIEL, C. G.; PROFETI, L. P. R.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Hydrogen purification for fuel cell using CuO/CeO₂–Al₂O₃ catalyst. **Journal of Power Sources**, 196, 2011, 747–753.

MACIEL, C. G.; SILVA, T. de F.; PROFETI, L. P. R.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. Study of CuO/CeO₂ catalysts with for preferencial CO oxidation reaction in hydrogen-rich feed (PROX-CO). **Applied Catalysis A: General**, 431-432, 2013, 52-59.

MADON, R. J.; BRADEN, D.; KANDOI, S.; NAGEL, P.; MAVRIKAKIS, M.; DUMESIC, J. A. Microkinetic analysis and mechanism of the water gas shift reaction over copper catalysts. **Journal of Catalysis**, 281, 2011, 1–11.

MORAIS, E. A. Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, 2002.

NISHIDA, K.; ATAKE, I.; Li, D.; SHISHIDO, T.; OUMI, Y.; SANO, T.; TAKEHIRA, K. Effects of noble metal-doping on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for water–gas shift reaction: Catalyst preparation by adopting “memory effect” of hydrotalcite. **Applied Catalysis A: General**, 337, 2008, 48–57.

OLIVEIRA, D. M. F. Síntese e caracterização de óxidos metálicos nanoestruturados e sua utilização em nanocompósitos com poli(álcool vinílico). Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2009.

PAC, 1996, 68, 149 (A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics (IUPAC Recommendations 1996), p. 155.

PACHECO, L.; DELLA-VALLE, D.; LE CORRE, O.; HABCHI, C.; LEMENAND, T.; PEERHOSSAINI, H. Modeling Open-Flow Steam Reforming of Methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst in an Axisymmetric Reactor. **Journal of Applied Fluid Mechanics**, 8, 2015, 33-42.

PEARSON, I. M.; RYU, H.; WONG, W. C. e NOBE, K. Chemical Mixed' Catalysts. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, 22, 1983, 381-382.

SANTOS, O. A. A. Hidrogenação Seletiva do Ácido Oléico em Catalisadores de Rutênio. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1999.

SATO, S.; TAKAHASHI, R.; SODESAWA, T.; YUMA, K.; OBATA, Y. Distinction between surface and bulk oxidation of Cu through N₂O decomposition. **Journal of Catalysis**, 196, 2000, 195-199.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 1st ed. Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2011.

SPENCER, M. S. The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water–gas shift reaction. *Topics in Catalysis*, v. 8, 1999, p. 259–266.

XIE, X.; OTREMBA, T.; LITTLEWOOD, P.; SCHOMACKER, R.; THOMAS, A. One-Pot Synthesis of Supported, Nanocrystalline Nickel Manganese Oxide for Dry Reforming of Methane. **ACS Catalysis**, 3, 2013, 224–229.